

10/506326

506, 326

(12) NACH DEM VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

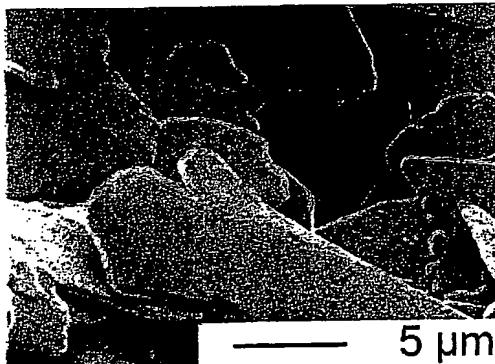
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074614 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 1/00** (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02020** (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÜBELBECK, Armin** [DE/DE]; Augartenstrasse 45, 64625 Bensheim (DE). **ANSELMANN, Ralf** [DE/DE]; Mühlstrasse 11, 67305 Ramsen (DE). **EICHHORN, Jens** [DE/DE]; Dilshofer Strasse 13, 64354 Reinheim (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 2003 (27.02.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwalt: **LEIFERT & STEFFAN**; Burgplatz 21-22, 40213 Düsseldorf (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 09 359.8 2. März 2002 (02.03.2002) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
02022552.0 8. Oktober 2002 (08.10.2002) EP

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PLATELIKE EFFECT PIGMENTS WITH A MELAMINE FORMALDEHYDE RESIN COATING

(54) Bezeichnung: PLÄTTCHENFÖRMIGE EFFEKTPIGMENTE MIT EINER BESCHICHTUNG AUS MELAMIN-FORMALDEHYD-HARZEN



(57) Abstract: The invention relates to coated, platelike carrier material, wherein the carrier material consists of an inorganic substrate that is provided with at least one coating, wherein each layer contains at least one cured melamine formaldehyde resin or is made of said resin. The invention also relates to a method for the production of the coated carrier material and to the use thereof as an effect pigment.

(57) Zusammenfassung: Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial, bei welchem das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht welches mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht, sowie ein Verfahren zur Herstellung des beschichteten Trägermaterials und Verwendung desselben als Effektpigment.



WO 03/074614 A1

Best Available Copy



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Plättchenförmige Effektpigmente mit einer Beschichtung aus Melamin-Formaldehyd-
Harzen

5

Die Erfindung betrifft mit gehärteten Melamin-Formaldehyd-Harzen beschichtete plättchenförmige Substrate, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Effektpigmente.

- 10 Die Verwendung plättchenförmiger Trägermaterialien, wie zum Beispiel Glimmerplättchen, Silicaflakes, Glasplättchen oder Aluminiumflakes zur Herstellung von Effektpigmenten, wie zum Beispiel Schuppenpigmenten, ist allgemein bekannt. Die Trägermaterialien dienen hierbei als Template für die Abscheidung von zumeist anorganischen Oxidschichten, wie zum Beispiel Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder
- 15 Eisenoxiden, welche in bestimmten Fällen mit dem Substrat durch Interferenz optisch in Wechselwirkung treten können. Derartige Pigmente sind zum Beispiel aus DE 1467468, DE 1959998 und DE 2009566 bekannt. Die Herstellung von Silicaflakes sowie Silicaflakes selbst sind in WO 93/08237 und WO 92/02351 beschrieben. Aus EP 0810270 sind Pigmente auf Aluminiumbasis bekannt, die mit
- 20 einer sauren Adsorptionsschicht und einer darauf befindlichen Farbpigmentschicht versehen sind.

Eine Beschichtung oder Verkapselung von Oberflächen mit Melaminharzen ist ebenfalls aus der Literatur bekannt, so ist zum Beispiel in DE 19710619 das

25 Beschichten von festen, harten Partikeln mit Melaminharz für dekorative, abriebfeste Beschichtungen beschrieben.

EP 601378 offenbart einen Lack auf Wasserbasis, in welchem sich die Beschichtung von Glimmerflocken mit ungehärtetem Melaminharz als günstig für die

30 Verarbeitbarkeit des Lacks und die Stabilität der Dispersion erweist.

Eine verbesserte Benetzbarkeit von Tonerpartikeln, welche mit verschiedenen Harzen, unter anderem mit Melaminharz beschichtet sind, wird in JP 130787 beschrieben.

In DD 224 602 und EP 445 342 werden säurevernetzte und ausgefällte Melaminharzpartikel offenbart, in welche wasserlösliche Amino- oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Farbstoffe eingebaut werden können.

5

Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung bestand darin Effektpigmente bereitzustellen, die einfärbbar sind, eine hohe Brillanz aufweisen und im Falle kosmetischer Anwendungen einen hohen Hautkomfort besitzen.

10 Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung eines beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials gelöst, wobei das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht und das Trägermaterial mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein vernetztes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.

15

Prinzipiell sind als Substrat alle anorganischen plättchenförmigen Trägermaterialien geeignet. Unter einem plättchenförmigen Substrat, ist ein Substrat mit einer im Wesentlichen flachen, insbesondere blättchen- oder schuppenartigen Form zu verstehen. Hierbei kommen zum Beispiel Glimmer, wie Muskovit, Phlogopit, 20 Fluorphlogopit oder andere silikatische Plättchen, Silica- oder Glasflakes, aber auch Metallflakes oder -folien, wie zum Beispiel solche aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle in Frage. Insbesondere eignen sich als plättchenförmige anorganische Substrate auch Perlglanzpigmente, die aus beispielsweise Glimmer, Silicaflakes oder Glas und einer oder mehreren darauf 25 abgeschiedenen Metalloxidschichten bestehen. Die Metalloxidschicht kann beispielsweise aus Titandioxid, Titandioxid im Gemisch mit Eisen(III)oxid, Eisen(III)oxid, Chromoxid, Zirkondioxid, Zinndioxid oder Zinkoxid bestehen. Derartige Pigmente sind im Handel unter der Bezeichnung Iriodin® (Hersteller E. Merck, Darmstadt) erhältlich.

30

Die metallischen wie auch die nicht-metallischen Trägermaterialien können eine metallische Beschichtung mit den oben genannten Metallen oder deren Legierungen besitzen.

Melaminmoleküle auch durch andere vernetzbare Moleküle, wie zum Beispiel Phenole, Guanamine oder Harnstoff ersetzt sein. Die Melamin-Formaldehyd-Harze können unveretherte oder veretherte Melamin-Formaldehydaddukte, zum Beispiel Alkoxymethylol-Melamine mit C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie Methoxy- oder n-Butoxy-Gruppen, und Prekondensate sein. Beispielfhaft kann als unverethertes Harz Madurit MW 909 oder als verethertes Harz Madurit SMW 818 (beides Produkte der Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) genannt werden. Ein Teil des Melamin-Formaldehyd-Harzes kann auch durch andere vernetzende organische Polymere ersetzt werden. Hierbei eignen sich insbesondere solche, die ebenfalls eine hohe Brechzahl besitzen, ganz besonders solche, die eine Brechzahl besitzen, die größer als die des Substrats ist.

In die Melamin-Formaldehyd-Harze können beliebige organische und anorganische Farbstoffe sowie auch gegebenenfalls farblose UV-Absorber eingebaut werden. Ausschlaggebend für den Einbau in die Polymermatrix ist hierbei nur deren Löslichkeit im Medium, in dem die Beschichtungsreaktion durchgeführt wird. Selbst wasserlösliche Farbstoffe, wie zum Beispiel Eosin, Fluorescein oder Victoria Pure Blue BO lassen sich in die Polymermatrix einbetten ohne später auszubluten. Bei lipophilen Farbstoffen kann die Beschichtungsreaktion ebenfalls in wässrigem Medium durchgeführt werden, wenn die dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet geläufigen Lösungsvermittler zugegeben werden. Beispielfhaft für einen Lösungsvermittler kann hierbei 1-Methyl-2-pyrrolidon genannt werden.

Um Farbnuancen zu erhalten, kann man sich den üblichen Prinzipien additiver Farbmischungen bedienen. Hierbei können die Farbtöne eingestellt werden, indem die Farbstoffe vorab gemischt und gemeinsam in eine Polymerschicht eingebracht werden oder indem mehrere Farbstoff-Polymer-Schichten auf das anorganische Substrat nacheinander aufgebracht werden, sodass sich Schichten unterschiedlicher Farbe überlagern.

Auch acidochrome Farbstoffe, das heißt Farbstoffe, deren Farbe vom pH-Wert abhängt, können im Wesentlichen unter Erhalt von Farbton und Farbumschlagpunkt in das Melamin-Formaldehyd-Harz eingebaut werden. Exemplarisch können hier

werden.

Neben dem bereits oben genannten Fluorescein lassen sich auch andere
5 Fluoreszenz-Farbstoffe, optische Aufheller oder andere UV-Licht absorbierende
Farbstoffe in die Polymermatrix einbauen.

Insbesondere empfiehlt sich der Einbau mehrerer Farbstoffe, von denen mindestens
ein Farbstoff ein Fluoreszenzfarbstoff ist. Besonders vorteilhaft ist der Einbau von
10 mindestens zwei Fluoreszenzfarbstoffen, wobei der zweite Fluoreszenzfarbstoff in
erheblich geringeren Mengen zugesetzt wird. Hierdurch können Pigmente erhalten
werden, deren resultierende Fluoreszenzfarbe deutlich von der Fluoreszenzfarbe der
Ausgangsstoffe abweicht. Auf diese Weise ist es möglich, eine Vielzahl
unterschiedlich fluoreszierender Pigmente auf einfache Weise zu synthetisieren.

15 Durch Variation der Art des oder der Fluoreszenzfarbstoffe und Variation des
zweiten, in erheblich geringeren Mengen zugesetzten Farbstoffs, sowohl hinsichtlich
des Typs als auch der Konzentration, kann eine große Bandbreite an
Fluoreszenzfarben erzeugt werden. Häufig wirken diese Pigmente im sichtbaren
Licht durch den geringen Anteil an farbbestimmenden Farbstoffen sehr unscheinbar
20 und vergleichsweise blaß. Neben den Grundfarben Rot, Grün und Blau können weit
über hundert verschiedene mit dem Auge deutlich unterscheidbare
Fluoreszenzfarben realisiert werden. Die auf diese Weise erhältliche Vielfalt an
Fluoreszenzpigmenten kann beispielsweise zur Kodierung von Produkten wie z. B.
Saatgut verwendet werden. Die Kodierungsmöglichkeiten gehen jedoch weit über die
25 mit dem Auge erfaßbaren Unterscheidungsmöglichkeiten hinaus. Insbesondere der
Einsatz von Fluoreszenzdetektoren eröffnet die Möglichkeit einer stark nuancierten
Kodierung bzw. Markierung von Produkten. So läßt sich beispielsweise durch die
Variation der Konzentration eines bestimmten Farbpigments einerseits sowie der
Anzahl der insgesamt eingesetzten Farbpigmente andererseits eine Vielzahl von
30 Farbnuancen erreichen, die letztlich nur durch praktische Erwägungen begrenzt ist.
So lassen sich beispielsweise beim Einsatz von fünf Farbpigmenten, die in jeweils
acht diskreten Konzentrationsstufen vorliegen, bereits über 4000
Kodierungsmöglichkeiten erhalten. Bei zehn Fluoreszenzfarben und vierzehn
Konzentrationen ergeben sich gar über 20 Milliarden Kodierungsmöglichkeiten. Dies

Pigmentpartikeln eingesetzt wird, was z. B. durch eine große, zur Messung und Auswertung zur Verfügung stehende Fläche oder durch sehr kleine Pigmentpartikel und hoch empfindliche Detektoren erreicht werden kann. Markierungen unter

5 Verwendung von mehreren Farbpigmenten in unterschiedlichen Konzentrationsstufen können für verschiedene Anwendungen genutzt werden. Beispielsweise kann ein Hersteller von Gebrauchsartikeln auf seinen Produkten verschiedene Informationen wie z. B. das Herstelljahr und die Chargennummer durch Bedrucken mit einem Lack, welcher die beschriebenen Fluoreszenzpigmente

10 enthält, unterbringen. Derartige Informationen können unter anderem auch dem Produktschutz dienen, indem eigene Produkte schnell identifiziert werden können und sich somit von Produkten nicht autorisierter Hersteller oder Vertreiber (Produktpiraterie) unterscheiden lassen.

15 Durch Abscheiden einer einen oder mehrere Fluoreszenzfarbstoffe enthaltenden Polymerschicht auf einer bereits vorher aufgetragenen Farbstoff enthaltenden Polymerschicht lassen sich Brillanz und Leuchtkraft der Effektpigmente deutlich steigern. Darüber hinaus kann ein Ausbleichen der darunter liegenden Schichten durch die Absorption des UV-Lichts gehemmt werden. Ein derartiger UV-Schutz

20 kann auch durch den Einbau von UV-Absorbern in die Farbstoff enthaltende Polymerschicht selbst erreicht werden.

Als geeignete UV-Absorber kommen prinzipiell alle UV-Filter in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit

25 nachgewiesen ist. Sowohl für UV-A- wie auch für UV-B-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen. Hierbei sind beispielsweise Benzylidenkampferderivate, wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 3-Benzylidenkampfer, Polymere des N-[(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat oder

30 α -(2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure, Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 4-Isopropylidibenzoylmethan, Benzophenone wie zum Beispiel 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz,

Methoxyzimtsäureisopentylester und dessen Isomerengemisch, Salicylatderivate wie zum Beispiel

2-Ethylhexylsalicylat, 4-Isopropylbenzylsalicylat oder

- 5 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat,
4-Aminobenzoessäure und deren Derivate wie 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester oder
ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester, sowie weitere Substanzen wie zum Beispiel 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-
10 sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie deren Salze und
2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, zu nennen.

- 15 Weitere geeignete organische UV-Filter sind zum Beispiel
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol,
4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoessäure-2-ethylhexylester), α -(Trimethylsilyl)- ω -
20 [trimethylsilyl]oxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-propenyl] und 0,1 bis 0,4%
(methylhydrogen)silylen]] ($n \approx 60$) (CAS-Nr. 207 574-74-1), 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol), 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) und 2,4-bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

- Bevorzugte Verbindungen mit UV-absorbierenden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-
30 dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,
Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

Durch Kombination von mehreren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

- 5 Die beschichteten plättchenförmigen Substrate lassen sich durch Abscheiden vernetzender Melamin-Formaldehyd-Harze auf den suspendierten plättchenförmigen Substraten und anschließend Aushärten, das heißt Vernetzen der Melamin-Formaldehyd-Harze herstellen.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials, umfasst bei einer Einfachbeschichtung einen ersten Schritt bei welchem ein anorganisches plättchenförmiges Substrat in basischem wässrigem Milieu, enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder
- 15 Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und einen zweiten Schritt in welchem durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung
- 20 der erste und zweite Schritt mit dem Produkt des vorangegangenen Beschichtungsvorgangs wiederholt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass es besonders vorteilhaft ist, die pH-Wert-Senkung im zweiten Verfahrensschritt durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu bewirken,

25 indem überschüssiger oder nicht umgesetzter Formaldehyd aus dem ersten Verfahrensschritt zu Ameisensäure oxidiert wird. Da Formaldehyd in kosmetischen Anwendungen problematisch ist, kann somit ein Pigment zur Verfügung gestellt werden, welches frei von freien Formaldehydmolekülen und somit kosmetisch unbedenklich ist. Dies funktioniert auch mit Methylolmelaminen, da diese meist noch

30 ausreichende Mengen an freiem Formaldehyd enthalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und

Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt werden.

5 Vor Einsetzen oder während der Vernetzungsreaktion können anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

10 Sollten sich die Farbstoffe oder UV-Absorber im wässrigen Milieu nicht vollständig lösen, so kann eine vollständige Lösung durch Lösungsvermittler herbeigeführt werden. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von lipophilen Substanzen.

15 Die Schichtdicke der Beschichtung lässt sich hierbei durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Konzentration steuern. So werden bei hohen Konzentrationen größere Schichtdicken erhalten als bei niedrigen Konzentrationen. Auch der pH-Wert ist ein geeignetes Mittel zur Steuerung der Schichtdicke. Niedrige pH-Werte führen zu dünneren Beschichtungen. Die DE 1595386 beschreibt darüber hinaus die Steuerung von Schichtdicken durch den Zusatz von Schutzkolloiden.

20 Bevorzugte Gesamtschichtdicken von einfach oder mehrfach beschichteten Substraten betragen vorzugsweise 0,2 μm bis 4 μm .

25 Durch Verwendung von überschüssigem Melamin-Formaldehyd-Harz können auf der äußersten Beschichtung zusätzliche, im Wesentlichen runde Melamin-Formaldehydharzpartikel abgeschieden werden, die neben organischen Farbstoffen auch UV-Absorber enthalten können oder gänzlich frei von Farbstoffen oder UV-Absorbern sind.

30 Je nach Reaktionsführung kann das Verhältnis von Kugeln zu Plättchen, der Kugeldurchmesser, sowie die Verteilung der Kugeldurchmesser (Dispersität) gesteuert werden. Insbesondere für kosmetische Zwecke ist ein gewisser Anteil an Kugeln für ein verbessertes Hautgefühl vorteilhaft.

Erscheinungsbild des Pigments. Bei ausreichendem Anteil an Farbstoff weisen die zusätzlichen Kugeln eine zu den Plättchen passende Färbung auf.

- 5 Die unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit relevante Raum-Zeit-Ausbeute kann durch Zusatz von Polymeren mit stark sauren Gruppen deutlich gesteigert werden, wie dies zum Beispiel in EP 0415273 beschrieben ist.

- 10 Die beschichteten plättchenförmigen Substrate eignen sich hervorragend als Effektpigmente und können in allen üblicherweise Effektpigmente enthaltenden Systemen eingesetzt werden.

- 15 Somit sind diese einerseits in (Druck-)Farben, Lacken, Kunststoffen und Pulverlacken einsetzbar, andererseits eignen sich die Effektpigmente auch zur Saatguteinfärbung als Saatbeize, im Lebensmittelbereich zur Veredelung von Lebensmittel bzw. dem Lebensmitteldesign oder im kosmetischen Bereich zum Beispiel in Make-Ups, Lippenstiften oder Sonnenschutzformulierungen.

- 20 Für bestimmte Anwendungen, zum Beispiel in Lacken, Farben und dergleichen kann es vorteilhaft sein in das Kondensationsprodukt der äußersten Schicht des Polymers auch andere funktionelle Gruppen als die genannten stark sauren Gruppen einzubauen, um diese zum Beispiel hinsichtlich ihrer Bindemittelkompatibilität und des Dispersionsverhaltens zu verbessern. Auch ein nachträgliches Versehen der äußersten Schicht des vernetzten organischen Polymers mit funktionellen Gruppen
25 durch nachträgliches Zurreaktionbringen der Melamin-Formaldehyd-Harze ist möglich. Die DD 224 602 beschreibt verschiedene Möglichkeiten der Funktionalisierung von Harzen.

- 30 Funktionelle Gruppen im Sinne dieser Erfindung können beliebige hydrophile oder hydrophobe, saure oder basische Gruppen sein, so fallen hierunter z. B. auch rein hydrophobe weitgehend inerte Gruppen wie z. B. Alkylgruppen.

Nach einem der in DD 224 602 beschriebenen Verfahren erfolgt der Einbau funktioneller Gruppen in die Oberfläche der Polymerteilchen, in dem die

aminofunktionellen Verbindungen erfolgt, wobei die aminofunktionellen Verbindungen neben der Aminogruppe weitere funktionelle Gruppen tragen. Die aminofunktionellen Verbindungen werden in Mengen von vorzugsweise 2 bis 20 Molprozent bezogen auf die eingesetzte Menge des Methylolmelamins zugegeben und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut. So lassen sich z. B. beim Einsatz von Aminosäuren Carboxylgruppen oder im Falle der Sulfobetaine oder Aminophosphonsäuren Sulfo- bzw. Phosphonsäuregruppierungen in die Oberfläche der Teilchen einbauen. Derartige -COOH, -SO₃H bzw. -PO₂H-Gruppen können wiederum mit anderen Verbindungen umgesetzt werden. Beispielsweise können die Säuregruppierungen durch Umsetzung mit Tionylchlorid in entsprechende Säurechloride überführt werden, die beispielsweise wiederum mit Alkoholen oder Aminen umsetzbar sind, wobei die korrespondierenden Ester bzw. Amide entstehen. Dieses Verfahren der Oberflächenmodifizierung ist durch seine Einfachheit gekennzeichnet, da in einem nur leicht modifizierten Kondensationsprozess unmittelbar eine Funktionalisierung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Oberfläche erfolgt. Nachteilig kann sich jedoch auswirken, dass durch den Kondensationsprozess die entsprechenden Funktionalitäten auch im Polymervolumen eingebaut werden und damit die Haftung zu den darunter liegenden Schichten oder im Falle eines einschichtigen Aufbaus die Haftung zum Substrat vermindert werden kann. Andererseits kann jedoch auch bei einer entsprechenden Auswahl für bestimmte Systeme die Haftung zu den darunter liegenden Schichten bzw. zum Substrat erhöht werden, wenn durch das Oberflächenmodifizierungsagens Gruppen eingebracht werden, die sowohl die Verträglichkeit zum Umgebungsmedium verbessern als auch eine Haftung an die darunter liegenden Schichten bzw. das Substrat vermitteln. Bei diesem Verfahren werden jedoch durch den Einbau in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk relativ große Mengen des oberflächenfunktionalisierenden Agens benötigt. Auch lassen sich komplexere chemische Funktionalitäten durch einen einfachen Einbau während der Polykondensation nur schwer erhalten.

Ein anderes Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung geht daher von einer fertig polykondensierten Melamin-Formaldehyd-Oberfläche aus, welche freie, nicht vernetzte Methylolamin- (NH-CH₂OH-) oder Amino-Gruppen aufweist. Diese

umgesetzt werden. So kann z. B. beim Einsatz langkettiger Carbonsäurechloride eine Hydrophobisierung des Pigments erreicht werden. Mit perfluorierten Säurechloriden wie z. B. Per-Fluoroctansäure können sowohl hydrophobe als auch lipophobe Oberflächen erhalten werden. Durch den Einsatz komplexer Säurechloride, welche z. B. stark UV-Licht absorbierende Gruppen enthalten können, kann die Melamin-Formaldehyd-Oberfläche auch weitergehende Funktionalitäten, z. B. einen UV-Schutz enthalten. Ein Beispiel für die nachträgliche Hydrophobisierung einer Pigmentoberfläche ist in Beispiel 9 dargestellt.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht werden.

Beispiel 1

0,63 g 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin) werden in 50 ml Wasser einer Temperatur von 70 °C gelöst. Anschließend werden 0,05 ml Tetramethylammoniumhydroxid (25 gew.-%ig) und 2,43 g Formaldehyd-Lösung (37 gew.-%ig) unter Rühren zugegeben. Die Formylierungsreaktion findet bei einem pH-Wert von 9,5 statt. Die klare Lösung wird 10 min gerührt, worauf 1,51 g Glimmer (durchschnittliche Teilchengröße 15 µm) zugegeben werden. Nach einer Minute werden der Suspension 0,3 ml Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig) zugetropft, um freies Formaldehyd zu Ameisensäure zu oxidieren. Der pH-Wert fällt gleichmäßig bis auf ca. 3,5 ab, worauf nach ca. 5 min die Kondensationsreaktion des Melaminharzes einsetzt. Es wird weitere 15 min zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Die Reaktionstemperatur wird während der gesamten Zeitdauer bei 70 °C gehalten. Danach wird der beschichtete Glimmer abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105 °C für 1 h getrocknet.

Das so erhaltene Produkt zeigt beim Verreibetest zwischen den Fingern ein weicheres, angenehmeres Hautgefühl, als der unbelegte Glimmer, welcher auf der Haut einen stumpfen Eindruck hinterlässt. Die Kanten sind, wie Abbildung 1 zeigt, abgerundet.

Optisch hat der Glimmer eine etwas höhere Brillanz als der unbeschichtete Glimmer.

Beispiel 2

Beispiel 2 wird in Analogie zu Beispiel 1 durchgeführt, außer dass zusätzlich,
5 gleichzeitig mit der Zugabe von Melamin 0,05 g Allura ® Red C.I. 16035 (erhältlich bei Firma Sigma-Aldrich, Art. Nr. 48,884-8) eingerührt werden und an Stelle von 1,51 g Glimmer die gleiche Menge Silicaflakes eingesetzt wird.

Die so erhaltenen getrockneten, beschichteten Silicaflakes weisen eine extrem hohe,
10 metallisch wirkende Billanz, die das Produkt als attraktives Effektpigment qualifiziert, auf. Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind kosmetisch unbedenklich und besitzen ein im Vergleich zu unbeschichteten Pigmenten verbessertes Hautgefühl.

Beispiel 3

15 Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland), 2 ml einer gesättigten Lösung von Zaponschwarz X50 (lipophiler Chromkomplex-Farbstoff, BASF AG Ludwigshafen, Deutschland), 2 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon und 1,5 g Silica-Flakes zugegeben, gerührt
20 und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 3 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Es wird ein grau-schwarzes Pigment mit stark opaleszierenden Eigenschaften erhalten.

Beispiel 4

25 Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland), 0,03 g Viktoria Blau BO, 2 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon und 1,5 g Silica-Flakes zugegeben, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen
30 Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird ein blaues Pigment mit hoher Brillanz und opaleszierenden Eigenschaften erhalten.

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,75 g Glimmer zugegeben, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wurde 30 min bei 70 °C nachgerührt. Das im Verhältnis zur Glimmermenge überschüssige Melamin-Formaldehyd-Harz wird in Form von im Wesentlichen runden monodispersen Kugeln auf der Oberfläche des Pigments abgeschieden (siehe Abbildung 2). Der Kugelanteil, zusammen mit der Kantenverrundung des beschichteten Substrats durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Belegung verleiht dem Produkt ein angenehmes Hautgefühl. Dies kann bereits beim Verreiben des Produkts zwischen den Fingern festgestellt werden.

Beispiel 6

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Aluminium-Flakes (Firma Sigma-Aldrich, Art. Nr. 51,858-1), 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,02 g Viktoria Blau BO, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 2,5 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird eine homogene blaue Beschichtung der Aluminium-Flakes erhalten.

Beispiel 7

0,75 g Silica-Flakes werden in einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung durch Zugabe von Glucose mit einer dünnen Silberschicht belegt. Die versilberten und gewaschenen Flakes werden in 25 ml Wasser suspendiert, mit 0,75 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,03 g Methylorange versetzt, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1,25 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Es wird ein sehr attraktives gold-metallisches Pigment erhalten.

In einer ersten Stufe wird bei Raumtemperatur 1,5 g gemahlener Glimmer in 50 ml Wasser suspendiert, mit 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,05 g Supracenviolett 3B versetzt; gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird ein blau-violettes Pigment erhalten, welches gewaschen und in ein zweites Reaktionsgefäß überführt wird. Das in der ersten Stufe erhaltene Produkt wird in 50 ml Wasser suspendiert. 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,1 g Blankophor PM (Fluoreszenzfarbstoff der Firma Bayer) werden zugeben. Anschließend wird unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Der zweite Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1,5 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Das erhaltene Produkt zeigt gegenüber dem Produkt der ersten Stufe ein helleres Blau-violett als Grundfarbe, verbunden mit einer durch die Zweitbeschichtung erhaltenen Fluoreszenz im UV-Licht bei 365 nm.

Beispiel 9

1 g eines mit Allura Rot (C.I. 16035) und Melamin-Formaldehyd-Harz beschichteten Glimmers (Pigment aus Beispiel 2) wird bei 105 °C und 200 mbar im Vakuumtrockenschrank 24 h getrocknet. Danach wird das Pigment in 50 ml trockenem Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden unter Rühren mit einem Magnetrührer 0,5 ml getrocknetes Pyridin und 0,5 ml Stearinsäurechlorid gegeben. Die Mischung wird 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wird der Ansatz auf 200 ml Wasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 50 ml Toluol gewaschen, um nicht umgesetztes Säurechlorid bzw. hydrolysiertes Säurechlorid zu entfernen. Der Bodensatz der wässrigen Phase wird abgetrennt, dann mit einer Mischung aus Wasser und Ethanol gewaschen und bei 105 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Mit dem getrockneten, hydrophob funktionalisierten Farbpigment werden Benetzungsversuche in Wasser und Toluol durchgeführt. Im Vergleich zu dem nicht

funktionalisierten Farbpigment mit Wasser ein deutlich hydrophobes Verhalten. Bei der Benetzung mit Toluol besitzt das mit Stearinsäure funktionalisierte Farbpigment hingegen eine deutlich bessere Benetzbarkeit.

Beispiel 10

Zu einem Ansatz bestehend aus 1,5 g F-Glimmer (Glimmer einer Dicke von ca. 1 µm und einem Durchmesser von etwa 10-30 µm; Merck KGaA), 1,5 g Madurit SMW 818 (Solutia AG), 50 ml Wasser, 0,1 ml Blankophor P flüssig (optischer Aufheller; Bayer AG) und 0,5 mg Rhodamin B (Fluoreszenzfarbstoff; Merck KGaA) wird unter kräftigem Rühren bei 70 °C 1 ml einer 2 %igen Ameisensäure zugegeben. Der Beschichtungsvorgang des Glimmers mit den beiden Farbstoffen ist nach ca. 15 min beendet. Der Feststoff wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt zeigt eine kräftig rote Fluoreszenz bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.

Die nachfolgenden Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen, dass die Einzelfarbstoffe diese Eigenschaft nicht besitzen.

Vergleichsbeispiel 1

Zu einem Ansatz bestehend aus 1,5 g F-Glimmer (Glimmer einer Dicke von ca. 1 µm und einem Durchmesser von etwa 10-30 µm; Merck KGaA), 1,5 g Madurit SMW 818 (Solutia AG), 50 ml Wasser und 0,1 ml Blankophor P flüssig (optischer Aufheller; Bayer AG) wird unter kräftigem Rühren bei 70 °C 1 ml einer 2 %igen Ameisensäure zugegeben. Der Beschichtungsvorgang des Glimmers mit Blankophor P ist nach ca. 15 min beendet. Der Feststoff wird abgesaugt, mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt zeigt eine kräftige, blau-weiße Fluoreszenz bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.

Zu einem Ansatz bestehend aus 1,5 g F-Glimmer, 1,5 g Madurit SMW 818 (Solutia AG), 50 ml Wasser und 0,5 mg Rhodamin B (Fluoreszenzfarbstoff; Merck KGaA) wird unter kräftigem Rühren bei 70 °C 1 ml einer 2 %igen Ameisensäure zugegeben. Der Beschichtungsvorgang des Glimmers mit Rhodamin B ist nach ca. 15 min beendet. Der Feststoff wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt zeigt eine sehr schwache, rote Fluoreszenz bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.

Beispiel 11

Zu einem Ansatz bestehend aus 1,5 g F-Glimmer (Merck), 1,5 g Madurit SMW 818 (Solutia AG), 50 ml Wasser, 0,1 ml Blankophor P flüssig (optischer Aufheller; Bayer AG) und 0,5 mg Acridine (Fluoreszenzfarbstoff; Aldrich) wird unter kräftigem Rühren bei 70 °C 1 ml einer 2 %igen Ameisensäure zugegeben. Der Beschichtungsvorgang des Glimmers mit den beiden Farbstoffen ist nach ca. 15 min. beendet. Der Feststoff wird abgesaugt, mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt zeigt eine neutral-weiße Fluoreszenz bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.

Das Ergebnis ohne Acridine ist in Vergleichsbeispiel 1 bereits beschrieben (blau-weiße Fluoreszenz).

Der gleiche Ansatz wie in Beispiel 11 ohne Blankophor P flüssig führt zu einem Produkt ohne Fluoreszenzeigenschaften bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.

Patentansprüche

1. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht und das Trägermaterial mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.
- 10 2. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Trägermaterial aus der Gruppe bestehend aus „Glimmer, Silikaflakes, Glasflakes, Perlglanzpigmenten und Metallflakes oder –folien“ gewählt ist.
- 15 3. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallflakes oder –folien aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle bestehen.
- 20 4. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1,2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Substrat eine metallische Beschichtung aufweist.
- 25 5. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Beschichtung aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle besteht.
- 30 6. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz einen oder mehrere anorganische oder organische Farbstoffe und/oder einen oder mehrere anorganische oder organische UV-Absorber enthält, wobei die Farbstoffe im Medium, in welchem das Pigment beschichtet wird löslich sind.

gekennzeichnet, dass der oder die Farbstoffe in einer oder mehreren, inneren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind und der oder die UV-Absorber in einer oder mehreren äußeren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind.

8. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf der äußersten Beschichtung zusätzlich, im Wesentlichen runde gehärtete Melamin-Formaldehydharzpartikel aufgebracht sind, die einen oder mehrere Farbstoffe und/oder einen oder mehrere UV-Absorber enthalten oder aber frei von Farbstoffen und/oder UV-Absorbern sind.

9. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht mit funktionellen Gruppen modifiziert ist.

10. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen, welche die äußerste Schicht modifizieren über eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen aufweist, eingeführt wird, in dem diese aminofunktionelle Verbindung an der Polykondensationsreaktion zwischen Melamin und Formaldehyd teilnimmt und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.

11. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die in diesem vorhandenen Methylolamin- oder Aminogruppen mit gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktiven Verbindungen unter Funktionalisierung der Oberfläche modifiziert ist.

der Ansprüche 6 bis 11, wobei als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff im Melamin-Formaldehyd-Harz enthalten ist, wobei der weitere Farbstoff in einer Menge enthalten ist, die dem Pigment bei alleinigem Einsatz dieses Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.

13. Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Einfachbeschichtung in einem ersten Schritt ein anorganisches plättchenförmiges Substrat in basischem wässrigem Milieu enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und in einem zweiten Schritt durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung die Schritte eins und zwei mit dem Produkt der vorangegangenen Beschichtungsreaktion wiederholt werden.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ ersetzt ist und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt ist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass vor Einsetzen oder während der Vernetzung anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff zugesetzt wird, wobei der weitere Farbstoff in einer

Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.

5 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich durch Oxidation von überschüssigem und/oder nicht umgesetztem und/oder in den Methylolmelaminen enthaltenem Formaldehyd mittels Wasserstoffperoxid bewirkt wird.

10 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass beim letzten Beschichtungsschritt neben Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, an der Polykondensationsreaktion teilnimmt, wobei die aminofunktionelle
15 Verbindung über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.

20 19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die an deren Oberfläche vorhandenen Methylolamin- oder Aminogruppen mit Verbindungen umgesetzt wird, die eine gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktive Gruppe, neben einer oder mehreren weiteren funktionellen Gruppen, aufweisen.

25 20. Verwendung eines oder mehrerer der beschichteten plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 12 als Effektpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken, zur Saatguteinfärbung, in kosmetischen Formulierungen und/oder zur Pigmentierung von Lebensmitteln.

30 21. Verwendung gemäß Anspruch 20 zum Zweck der Markierung und/oder Kodierung von Produkten.

plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 12 als
Effektpigment.

(Abbildung 1

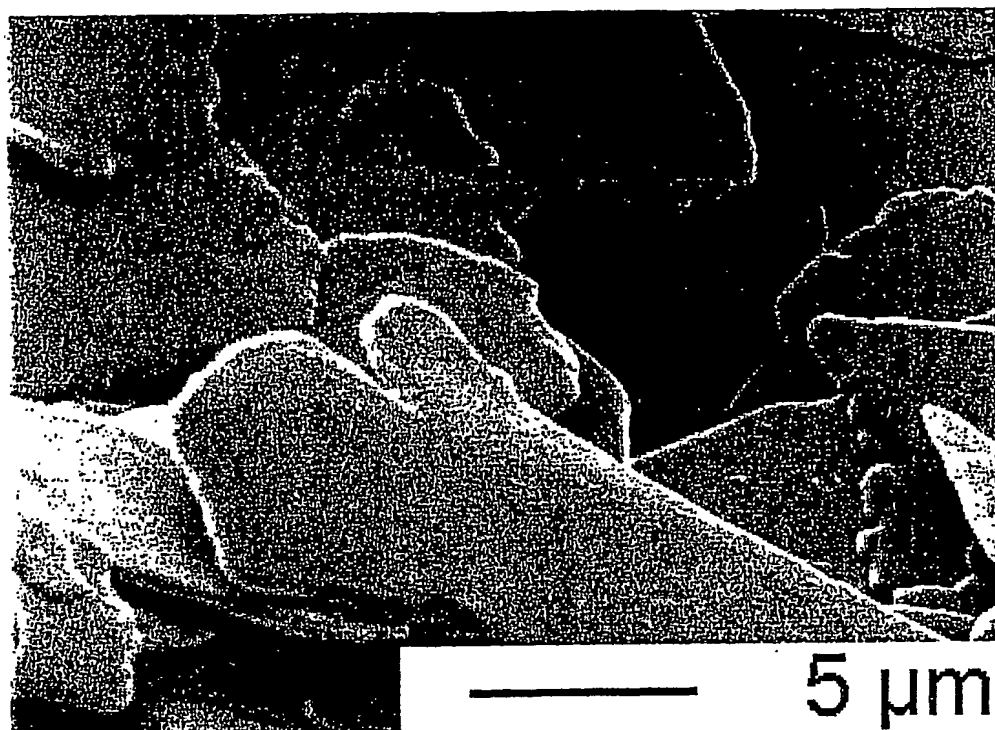
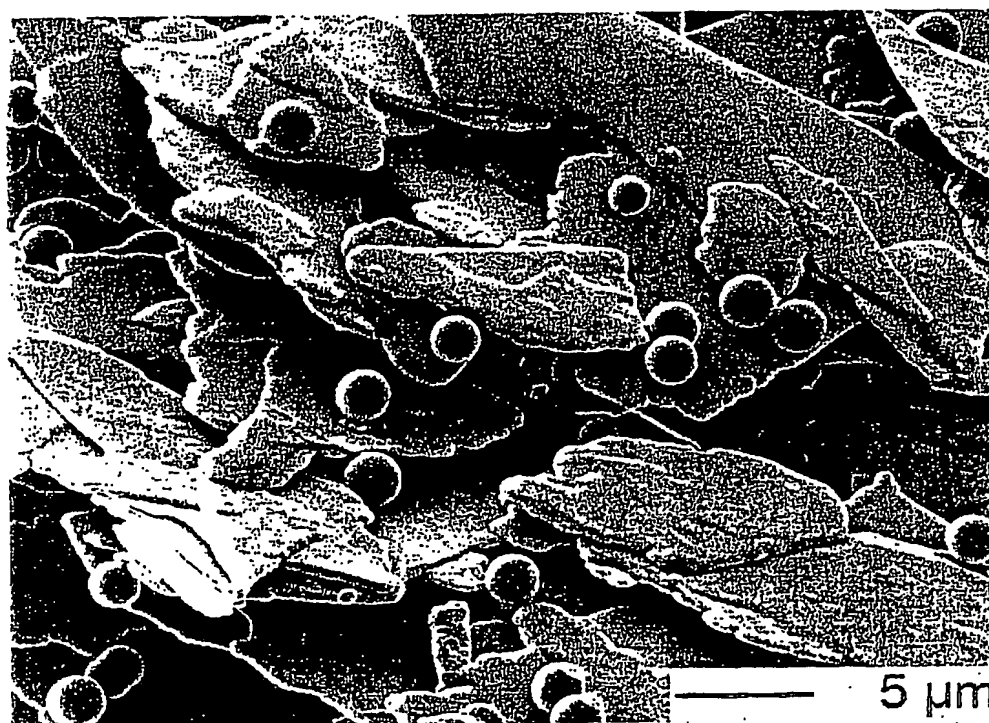


Abbildung 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | GB 858 072 A (DU PONT) 4 January 1961 (1961-01-04) page 4, line 68 - line 118; claims 21,23 --- | 1-3,6 |
| X | GB 974 874 A (DU PONT) 11 November 1964 (1964-11-11) cited in the application page 1, line 22 - line 51; example 22 --- | 1-3 |
| X | DD 224 602 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 10 July 1985 (1985-07-10) cited in the application page 1, paragraph 1 page 4, paragraphs 1,2; examples 1-6 --- -/-- | 13-22 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2003

Date of mailing of the international search report

27/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02020

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 280 749 A (ASAHI CHEMICAL METALS) 7 September 1988 (1988-09-07) page 5, line 11 - line 15 page 6, line 21 -page 7, line 21; examples 1-3 | 1 |
| A | DE 43 17 019 A (MERCK PATENT GMBH) 2 December 1993 (1993-12-02) the whole document | 1,13 |
| A | EP 0 601 378 A (NIPPON PAINT CO LTD) 15 June 1994 (1994-06-15) cited in the application page 2, line 35 -page 3, line 21 page 4, line 13 - line 17; claims | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02020

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 858072 | A | 04-01-1961 | NONE | |
| GB 974874 | A | 11-11-1964 | US 3087828 A | 30-04-1963 |
| | | | US 3087829 A | 30-04-1963 |
| | | | AT 257776 B | 25-10-1967 |
| | | | BE 619447 A | |
| | | | CH 432697 A | 31-03-1967 |
| | | | DE 1467468 A1 | 12-12-1968 |
| | | | DK 105771 C | 07-11-1966 |
| | | | DK 107762 C | 03-07-1967 |
| | | | FI 42976 B | 02-09-1970 |
| | | | FR 1326901 A | 10-05-1963 |
| | | | GB 978200 A | |
| | | | NL 135722 C | |
| | | | NL 280256 A | |
| | | | SE 320135 B | 02-02-1970 |
| | | | AT 253087 B | 28-03-1967 |
| DD 224602 | A | 10-07-1985 | DD 224602 A1 | 10-07-1985 |
| EP 0280749 | A | 07-09-1988 | DE 3630356 A1 | 12-03-1987 |
| | | | EP 0280749 A1 | 07-09-1988 |
| | | | US 4750940 A | 14-06-1988 |
| | | | JP 1049746 B | 25-10-1989 |
| | | | JP 1712152 C | 11-11-1992 |
| | | | JP 62253668 A | 05-11-1987 |
| DE 4317019 | A | 02-12-1993 | DE 4317019 A1 | 02-12-1993 |
| | | | FI 932397 A | 28-11-1993 |
| | | | JP 6032996 A | 08-02-1994 |
| EP 0601378 | A | 15-06-1994 | JP 2849296 B2 | 20-01-1999 |
| | | | JP 6157939 A | 07-06-1994 |
| | | | AU 659394 B2 | 11-05-1995 |
| | | | AU 5074893 A | 09-06-1994 |
| | | | CA 2109651 A1 | 25-05-1994 |
| | | | DE 69309863 D1 | 22-05-1997 |
| | | | DE 69309863 T2 | 20-11-1997 |
| | | | EP 0601378 A1 | 15-06-1994 |
| | | | US 5378275 A | 03-01-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/02020

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | GB 858 072 A (DU PONT) 4. Januar 1961 (1961-01-04) Seite 4, Zeile 68 - Zeile 118; Ansprüche 21,23 | 1-3,6 |
| X | GB 974 874 A (DU PONT) 11. November 1964 (1964-11-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 22 - Zeile 51; Beispiel 22 | 1-3 |
| X | DD 224 602 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 10. Juli 1985 (1985-07-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absätze 1,2; Beispiele 1-6 | 13-22 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 280 749 A (ASAHI CHEMICAL METALS) 7. September 1988 (1988-09-07) Seite 5, Zeile 11 - Zeile 15 Seite 6, Zeile 21 -Seite 7, Zeile 21; Beispiele 1-3 ---- | 1 |
| A | DE 43 17 019 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Dezember 1993 (1993-12-02) das ganze Dokument ---- | 1,13 |
| A | EP 0 601 378 A (NIPPON PAINT CO LTD) 15. Juni 1994 (1994-06-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 21 Seite 4, Zeile 13 - Zeile 17; Ansprüche ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Zeichen

PCT/EP 03/02020

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB 858072 | A | 04-01-1961 | KEINE | |
| GB 974874 | A | 11-11-1964 | US 3087828 A | 30-04-1963 |
| | | | US 3087829 A | 30-04-1963 |
| | | | AT 257776 B | 25-10-1967 |
| | | | BE 619447 A | |
| | | | CH 432697 A | 31-03-1967 |
| | | | DE 1467468 A1 | 12-12-1968 |
| | | | DK 105771 C | 07-11-1966 |
| | | | DK 107762 C | 03-07-1967 |
| | | | FI 42976 B | 02-09-1970 |
| | | | FR 1326901 A | 10-05-1963 |
| | | | GB 978200 A | |
| | | | NL 135722 C | |
| | | | NL 280256 A | |
| | | | SE 320135 B | 02-02-1970 |
| | | | AT 253087 B | 28-03-1967 |
| DD 224602 | A | 10-07-1985 | DD 224602 A1 | 10-07-1985 |
| EP 0280749 | A | 07-09-1988 | DE 3630356 A1 | 12-03-1987 |
| | | | EP 0280749 A1 | 07-09-1988 |
| | | | US 4750940 A | 14-06-1988 |
| | | | JP 1049746 B | 25-10-1989 |
| | | | JP 1712152 C | 11-11-1992 |
| | | | JP 62253668 A | 05-11-1987 |
| DE 4317019 | A | 02-12-1993 | DE 4317019 A1 | 02-12-1993 |
| | | | FI 932397 A | 28-11-1993 |
| | | | JP 6032996 A | 08-02-1994 |
| EP 0601378 | A | 15-06-1994 | JP 2849296 B2 | 20-01-1999 |
| | | | JP 6157939 A | 07-06-1994 |
| | | | AU 659394 B2 | 11-05-1995 |
| | | | AU 5074893 A | 09-06-1994 |
| | | | CA 2109651 A1 | 25-05-1994 |
| | | | DE 69309863 D1 | 22-05-1997 |
| | | | DE 69309863 T2 | 20-11-1997 |
| | | | EP 0601378 A1 | 15-06-1994 |
| | | | US 5378275 A | 03-01-1995 |